

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323258

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 193/00

C 0 9 D 193/00

C 0 8 G 61/12

C 0 8 G 61/12

C 0 9 F 7/06

C 0 9 F 7/06

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-145096

(22) 出願日

平成10年(1998)5月11日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(71) 出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構

東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 小林 四郎

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状樹脂及び硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ塗料材料等として有用な液状樹脂及び硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 カシューナット殻液又はその重合性成分を酵素触媒で重合して形成した液状樹脂及びそれと金属ドライヤーからなる硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カシューナット殻液又はその重合性成分を酵素触媒で重合して形成した液状樹脂。

【請求項2】 カシューナット殻液又はその重合性成分を酵素と過酸化物の存在下に重合して形成したものである請求項1記載の液状樹脂。

【請求項3】 カシューナット殻液の重合性成分がカルダノールである請求項1または2記載の液状樹脂。

【請求項4】 酵素触媒がペルオキシダーゼである請求項1～3のいずれかに記載の液状樹脂。

【請求項5】 過酸化物が過酸化水素である請求項1～4のいずれかに記載の液状樹脂。

【請求項6】 数平均分子量が500～100,000の範囲である請求項1～5のいずれかに記載の液状樹脂。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の液状樹脂と金属ドライヤーからなる硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ塗料材料等として有用な液状樹脂及びそれを含む硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カシューナット殻液を原料とする樹脂に金属ドライヤーを添加することからなる硬化性組成物の研究は、これまでに種々のタイプのものが報告されている。例えば、カシューナット殻液を減圧蒸留して得られるカルダノールをヘキサメチレンテトラミンと反応させてカルダノールのメチレン結合によるオリゴマーを合成し、金属ドライヤー（乾燥剤）としてナフテン酸コバルトを加えた塗膜組成物の報告がある（特開昭59-155469号公報参照）。しかしながら、酵素触媒を用いてカシューナット殻液を高分子化して形成した液状樹脂と金属ドライヤーからなる硬化性組成物の報告例はない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ塗料材料等として有用な液状樹脂及び硬化性組成物を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、カシューナット殻液を酵素触媒で重合して形成した液状樹脂及びそれと金属ドライヤーからなる硬化性組成物が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカシューナット殻液は、カシュー樹（Anacardium属）に結実するカシューナットから抽出される粘稠な液体全般が含まれ、特に制限はない。その重合性成分としては、

アナカルド酸、カルダノール、カルドール、メチルカルドールのごとき化合物が挙げられるが、好ましくは、カルダノールを用いることができる。これらの成分は、一価のフェノールのアルキルあるいはアルケニル誘導体であり、側鎖アルケニル基は、モノエン、ジエン、トリエンから成るが、本発明ではこれらを単独又は混合物として使用しても何ら差し支えない。

【0006】本発明で使用する酵素触媒は、カシューナット殻液中の重合性成分を酸化して重合体にする能力を備えるものであれば特に制限はなく種々のものが使用可能であり、フェノール酸化酵素全般が含まれる。好ましくはペルオキシダーゼ、チロシナーゼ、ラッカーゼが挙げられるが、特にペルオキシダーゼを用いるのが好ましい。

【0007】本発明で使用するペルオキシダーゼは、種々の起源のペルオキシダーゼが使用でき、特に制限はなく全てのペルオキシダーゼが含まれるが、例えば植物由来、細菌由来、担子菌類由来のものが挙げられ、とくに好ましいものとして西洋わさび由来、大豆由来のものが挙げられる。

【0008】本発明の組成物で使用する金属ドライヤーは、不飽和脂肪酸を酸化して架橋反応を引き起こす能力を備える化合物であれば特に制限はなく、種々の金属あるいはその塩を用いることができる。具体的には、コバルト、マンガン、鉛、カルシウム、セリウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、銅のナフテン酸、オクチル酸、オレイン酸塩を用いることができ、好ましくはナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガンを用いることができる。

【0009】本発明で使用する過酸化物は、好ましくは過酸化水素、過酸化水素メチル、過酸化水素エチルであるが、とくに好ましくは過酸化水素が挙げられる。この過酸化物はフェノール誘導体と等モル必要であり、過酸化物の少量をフェノール誘導体を溶かした有機溶媒と水の混合溶液中に徐々に添加することで反応を行う方法が好ましい。

【0010】本発明で使用する液状樹脂の分子量は、塗膜の硬化時間や塗膜硬度、塗膜のレベリング性、塗れ性等の物性に影響を与えない範囲であれば特に問題はないが、好ましくは数平均分子量500から100,000の範囲、とくに好ましくは数平均分子量500から30,000の範囲が挙げられる。

【0011】本発明において、カシューナット殻液又はその重合性成分（以下、これらを単にカシューナット殻液とも言う）と酵素触媒との反応は、カシューナット殻液の溶解液に酵素触媒あるいはその溶液を添加し、過酸化水素を添加する場合はカシューナット殻液と酵素触媒の溶解液に過酸化水素を徐々に添加する方法が好ましい。カシューナット殻液の溶解液に使用される溶媒としては有機溶媒—水混合溶媒を使用するのが好ましい。有

機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブチルアルコール、クロロホルム、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、トリクロロメタン、酢酸エチル、ブタノール等が挙げられる。また、本発明では触媒として酵素を使用するため、水溶媒は酵素の最適pHに対応する緩衝液を用いても問題はない。有機溶媒-水混合溶媒の最適な体積比は、カシューナット殻液の種類、使用する有機溶媒の種類、使用する緩衝液のpHと緩衝液の塩の種類により異なるが、有機溶媒：水が、重量比で1：10～10：1、好ましくは1：2～2：1である。

【0012】本発明において、カシューナット殻液と酵素触媒との反応に使用される緩衝液のpHの範囲は、約4～12の範囲が好ましく、このpH範囲であれば反応に問題はない。緩衝液の種類としては、酢酸塩緩衝液、リン酸塩緩衝液、炭酸塩緩衝液が有用である。

【0013】本発明において、カシューナット殻液と酵素触媒との反応における酵素触媒の添加量は、用いる酵素触媒の酵素活性により適宜加減すればよいが、好ましくは、カシューナット殻液に対して、0.01～100重量%程度、さらに好ましくは、0.1～100重量%とすればよい。

【0014】本発明において、カシューナット殻液と酵素触媒との反応には多くの異なる方法を利用することができる。例えば、カシューナット殻液と酵素触媒の溶液を個々に調製した後に同一容器中に注入してもよいし、カシューナット殻液の溶解液に酵素触媒あるいはその溶液を添加してもよい。過酸化水素などの過酸化物を添加する場合は、カシューナット殻液と酵素触媒の溶解液に過酸化物を徐々に添加する方法が好ましい。また、上記溶液重合による方法以外にも、反応系中に分散安定剤を加えてカシューナット殻液と酵素触媒の反応を行う懸濁重合や分散重合、反応系中に乳化安定剤を加えてカシューナット殻液と酵素触媒の反応を行う乳化重合等の方法を用いても問題はない。この他にも種々の組み合わせが可能であるが、酵素触媒が不活性化するような方法は好ましくない。

【0015】本発明において、カシューナット殻液と酵素触媒の反応における温度は酵素触媒が失活しない温度であれば特に問題はないが、-10～100℃が好ましく、特に好ましくは10～80℃が好ましい。

【0016】本発明の硬化性組成物は、カシューナット殻液の重合体である液状樹脂の他に酵素触媒に未反応な残存カシューナット殻液モノマーを含んでいても何ら問題はない。硬化性組成物中の残存カシューナット殻液モノマーの割合は、塗膜の硬化時間や塗膜硬度等の物性と塗膜のレベリング性、塗布性等の物性に影響を与えない範囲であれば特に問題はない。

【0017】本発明の硬化性組成物は、フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂成分、桐油、アマニ油、脱水ヒマシ油、脂肪酸などの油脂成分、着色剤として黄色、紅色、藍色、墨色等の顔料あるいは染料、その他、テレピン系、脂肪族系、芳香族系の溶剤、レベリング改良剤、増粘剤、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の補助剤を適宜添加し、種々の用途に使用することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】実施例1

カルダノール1.875g、ペルオキシダーゼ20mgをアセトン18.7ml、リン酸緩衝液(pH7.0)6.25mlに溶解した。このものに、30%過酸化水素水566マイクロリットルを4時間かけて滴下した。反応は室温でかきまぜながら行った。24時間後、反応液を多量のメタノールに投入し、遠心分離より沈殿物を回収して乾燥した。室温下で液状の試料が0.394g得られた。プロトンNMR分析の結果、生成した液状ポリマーは側鎖の不飽和結合が保存されていた。GPCより求めた数平均分子量は、ポリスチレン換算で4,800であった。得られた液状樹脂100部に対し、コバルト含量6%のナフテン酸コバルトを3部添加して混合し、ガラス板に塗布して室温、大気下で放置したところ、2時間で指触乾燥し、3日で鉛筆硬度5B、14日で鉛筆硬度Hの硬度の塗膜が得られた。

【0020】実施例2

カルダノール0.75g、ペルオキシダーゼ10mg、アセトンの代わりにイソプロパノールを用い、有機溶媒と緩衝液の比を50対50にした以外は実施例1と同様の実験を行った。得られた液状樹脂は0.518gであった。GPCより求めた数平均分子量はポリスチレン換算で6,100であった。

【0021】実施例3

緩衝液の代わりに蒸留水を用いた以外は実施例2と同様の実験を行った。得られた液状樹脂は0.285gであった。GPCより求めた数平均分子量はポリスチレン換算で10,000であった。

【0022】実施例4

有機溶媒と緩衝液の比を55対45にした以外は実施例2と同様の実験を行った。得られた液状樹脂は0.128gであった。GPCより求めた数平均分子量はポリスチレン換算で3,000であった。

【0023】実施例5

有機溶媒と緩衝液の比を60対40にした以外は実施例2と同様の実験を行った。得られた液状樹脂は0.135gであった。GPCより求めた数平均分子量はポリスチレン換算で10,900であった。

【0024】

【発明の効果】本発明は、カシューナット殻液又はその重合性成分を酵素触媒で重合した液状樹脂及びそれと金

属ドライヤーからなる硬化性組成物を提供する。本発明による硬化性組成物は、塗膜形成材料、記録材料用化合物、インキ塗料材料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 宇山 浩

滋賀県大津市本堅田4-16-6-404

(72)発明者 池田 良平

茨城県つくば市東2-10-20-102

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent containing liquefied resin and it useful as the compound for a paint film formation ingredient and record ingredients, an ink coating ingredient, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing of the type of versatility [research / of the hardenability constituent which becomes resin which uses cashew nut shell liquid as a raw material from adding a metal dryer] until now is reported. For example, the cardanol obtained by carrying out vacuum distillation of the cashew nut shell liquid is made to react with a hexamethylenetetramine, the oligomer by methylene association of cardanol is compounded, and there is a report of a ** similar constituent which added naphthenic-acid cobalt as a metal dryer (desiccating agent) (refer to JP,59-155469,A). However, there is no example of a report of the hardenability constituent which consists of liquefied resin which macromolecule-ized cashew nut shell liquid and formed it using the enzymatic catalyst, and a metal dryer.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it the technical problem to offer liquefied resin useful as the compound for a paint film formation ingredient and record ingredients, an ink coating ingredient, etc., and a hardenability constituent.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the hardenability constituent which consists of the liquefied resin and it which carried out the polymerization of the cashew nut shell liquid, and formed it by the phenolic acid-ized enzymatic catalyst, and a metal dryer is offered.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The ***** liquid at large extracted from the cashew nut with which the cashew nut shell liquid used by this invention becomes fruitful to a cashew tree (Anacardium group) is contained, and there is especially no limit. As the polymerization nature component, although the compound like gold [cull / an ANAKARUDO acid, cardanol, and] and gold [methyl cull] is mentioned, cardanol can be used preferably. Although these components are the alkyls or the alkenyl derivatives of a phenol of monovalence and a side-chain alkenyl radical consists of monoene one, diene,

and trien, even if it uses these as independent or mixture in this invention, there is no inconvenience in any way.

[0006] If the enzymatic catalyst used by this invention is equipped with the capacity which oxidizes and uses the polymerization nature component in cashew nut shell liquid as a polymer, there is especially no limit, various things are usable and a phenolic acid-ized enzyme at large is contained. Although a peroxidase, a tyrosinase, and a laccase are mentioned preferably, it is desirable to use a peroxidase especially.

[0007] Although the peroxidase of the various origins can be used for the peroxidase used by this invention, there is especially no limit and all peroxidases are contained, the thing of the vegetable origin, the bacteria origin, and the **** fungus origin is mentioned, for example, and the thing of the Western Japanese horseradish origin and the soybean origin is especially mentioned as a desirable thing.

[0008] If it is a compound equipped with the capacity which the metal dryer used with the constituent of this invention oxidizes unsaturated fatty acid, and triggers crosslinking reaction, there is especially no limit and it can use various metals or the salt of those. Cobalt, manganese, lead, calcium, a cerium, a zirconium, zinc, iron, a copper naphthenic acid, octylic acid, and oleate can be used, and, specifically, naphthenic-acid cobalt, naphthenic-acid lead, and manganese naphthenate can be used preferably.

[0009] Although the peroxides used by this invention are a hydrogen peroxide, hydrogen-peroxide methyl, and hydrogen-peroxide ethyl preferably, a hydrogen peroxide is mentioned especially preferably. This peroxide is a phenol derivative and the equimolar need, and its approach of reacting by adding the small quantity of a peroxide gradually in the mixed solution of the organic solvent which melted the phenol derivative, and water is desirable.

[0010] Although there will be especially no problem if the molecular weight of the liquefied resin used by this invention is the setting time of a paint film, a paint film degree of hardness, the leveling nature of a paint film, and range that is smeared and does not affect physical properties, such as a sex, the range of number average molecular weight 500-30,000 is mentioned preferably [it is desirable and] to the range of number average molecular weight 500-100,000, and profit.

[0011] In this invention, the reaction of cashew nut shell liquid or its polymerization nature component (these are also only hereafter called cashew nut shell liquid), and a phenolic acid-ized enzymatic catalyst (only henceforth an enzymatic catalyst) has the desirable approach of adding a hydrogen peroxide gradually to cashew nut shell liquid and the solution of an enzymatic catalyst, when adding an enzymatic catalyst or its solution to the solution of cashew nut shell liquid and adding a hydrogen peroxide. It is desirable to use an organic solvent-water mixed solvent as a solvent used for the solution of cashew nut shell liquid. As an example of an organic solvent, a methanol, ethanol, dioxane, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, an acetone, a methyl ethyl ketone, n-propanol, isopropanol, t-butyl alcohol, chloroform, a hexane, benzene, toluene, trichloromethane, ethyl acetate, a butanol, etc. are mentioned. Moreover, in order to use an enzyme as a catalyst in this invention, it is satisfactory even if aqueous intermediation uses the buffer solution corresponding to the optimum pH of an enzyme. although the optimal volume ratio of an organic solvent-water mixed solvent changes with the class of cashew nut shell liquid, the class of organic solvent to be used, and classes of pH of the buffer solution, and salt of the buffer solution to be used -- organic solvent:water -- a weight ratio -- 1:10-10:1 -- it is 1:2-2:1 preferably.

[0012] In this invention, the range of pH of the buffer solution used for the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst has about four to 12 desirable range, and if it is this pH range, it will be

satisfactory for a reaction. As a class of buffer solution, the acetate buffer solution, a phosphate buffer, and the carbonate buffer solution are useful.

[0013] What is necessary is just to make it into 0.1 - 100 % of the weight still more preferably about 0.01 to 1000% of the weight to cashew nut shell liquid preferably in this invention, although what is necessary is just to adjust suitably the addition of the enzymatic catalyst in the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst by the enzyme activity of the enzymatic catalyst to be used.

[0014] How many differ can be used for the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst in this invention. For example, after preparing cashew nut shell liquid and the solution of an enzymatic catalyst separately, you may pour in into the same container, and an enzymatic catalyst or its solution may be added to the solution of cashew nut shell liquid. When adding peroxides, such as a hydrogen peroxide, the approach of adding a peroxide gradually to cashew nut shell liquid and the solution of an enzymatic catalyst is desirable. Moreover, it is satisfactory even if it uses approaches, such as a suspension polymerization which adds a distributed stabilizer into the system of reaction, and performs the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst besides the approach by the above-mentioned solution polymerization, a distributed polymerization, and an emulsion polymerization which adds emulsion stabilizer into the system of reaction, and performs the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst. In addition, although various combination is possible, an approach which an enzymatic catalyst inactivates is not desirable.

[0015] In this invention, although there will be especially no problem if the temperature in the reaction of cashew nut shell liquid and an enzymatic catalyst is temperature to which an enzymatic catalyst does not deactivate, -10-100 degrees C is desirable especially desirable, and 10-80 degrees C is desirable.

[0016] Even if the hardenability constituent of this invention contains the unreacted residual cashew nut shell liquid monomer in the enzymatic catalyst other than the liquefied resin which is the polymer of cashew nut shell liquid, it is satisfactory in any way. If the rate of the residual cashew nut shell liquid monomer in a hardenability constituent is range which does not affect physical properties, such as the setting time of a paint film, and a paint film degree of hardness, and physical properties, such as the leveling nature of a paint film, and spreading nature, there will be especially no problem.

[0017] The hardenability constituent of this invention can add suitably adjuvants, such as the solvent of pigments, such as yellow, red, indigo blue, and sepia, or a color, other turpentine systems, an aliphatic series system, and an aromatic series system, a leveling amelioration agent, a thickener, a plasticizer, an ultraviolet-rays inhibitor, an antioxidant, and an antistatic agent, as fats-and-oils components, such as resinous principles, such as phenol resin, rosin denaturation phenol resin, an alkyd resin, polyester resin, and polyamide resin, tung oil, linseed oil, dehydration castor oil and fatty acid and a coloring agent and can use them for various applications

[0018]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to these.

[0019] Example 1 cardanol 1.875g and peroxidase 20mg were dissolved in acetone 18.7ml and 6.25ml (pH7.0) of phosphate buffer solutions. It was dropped at it, having applied hydrogen-peroxide-solution 566 microliter to this thing 30% for 4 hours. The reaction was performed stirring at a room temperature. Reaction mixture was supplied to a lot of methanols 24 hours after, and from centrifugal separation, precipitate was collected and it dried. 0.394g of liquefied samples was obtained under the room temperature. As for the generated liquefied polymer, the unsaturated bond of a side chain was saved as a

result of proton NMR analysis. The number average molecular weight calculated from GPC was 4,800 in polystyrene conversion. When added the 3 sections of naphthenic-acid cobalt of 6% of cobalt contents, it mixed to the liquefied resin 100 obtained section, and it applied to the glass plate and was left under a room temperature and atmospheric air, the set to touch was carried out in 2 hours, pencil degree-of-hardness 5B was obtained in three days, and the paint film of the degree of hardness of the pencil degree of hardness H was obtained in 14 days.

[0020] Isopropanol was used instead of example 2 cardanol 0.75g, peroxidase 10mg, and an acetone, and the same experiment as an example 1 was conducted except having set the ratio of an organic solvent and the buffer solution to 50 to 50. The obtained liquefied resin was 0.518g. The number average molecular weight calculated from GPC was 6,100 in polystyrene conversion.

[0021] The same experiment as an example 2 was conducted except having used distilled water instead of the example 3 buffer solution. The obtained liquefied resin was 0.285g. The number average molecular weight calculated from GPC was 10,000 in polystyrene conversion.

[0022] The same experiment as an example 2 was conducted except having set the ratio of example 4 organic solvent and the buffer solution to 55 to 45. The obtained liquefied resin was 0.128g. The number average molecular weight calculated from GPC was 3,000 in polystyrene conversion.

[0023] The same experiment as an example 2 was conducted except having set the ratio of example 5 organic solvent and the buffer solution to 60 to 40. The obtained liquefied resin was 0.135g. The number average molecular weight calculated from GPC was 10,900 in polystyrene conversion.

[0024]

[Effect of the Invention] This invention offers the hardenability constituent which consists of the liquefied resin and it which carried out the polymerization of cashew nut shell liquid or its polymerization nature component by the enzymatic catalyst, and a metal dryer. The hardenability constituent by this invention is useful as the compound for a paint film formation ingredient and record ingredients, and an ink coating ingredient.

[Translation done.]